

H. KANEKO et al. 10/77,144
Filed 3/11/04
Birch, Stewart, Kirsch + Birch
703-205-8000
1188-118Pus1

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

//

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 4 日
Date of Application:

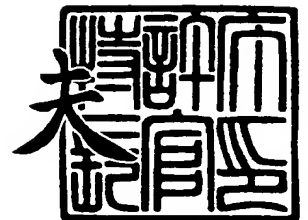
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 6 9 4 6 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 6 9 4 6 3]

出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 3 8 1 2

マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル系モノマー、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィン系モノマー、ブタジエン、イソプレン等のジエン系モノマー、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル等のビニルエーテル系モノマー、N-ビニルカルバゾール、インデン、イソブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。また、これらの有機化合物単独あるいは複数を重合して得られるポリマーの末端に重合性の（メタ）アクリロイル基やスチリル基などを有する化合物、すなわち、マクロモノマーも成分（A）として使用できる。これらの有機化合物は、単独で、または2種類以上を組み合わせて成分（A）として使用しても構わない。

【0011】

開環重合可能なモノマー（B）としては、オキシラン化合物、ラクトン化合物が挙げられる。具体的には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリンなどのオキシラン化合物類、 β -プロピオラクトン、 α 、 α -ビス（クロロメチル）- β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、1,4-ジオキサソ-2-オン、グリコリド、ラクチド、トリメチレンカーボネート、 ϵ -カプロラクトンなどのラクトン化合物類などが挙げられる。

【0012】

以下に、本発明に係る星型ポリマーの製造法について具体的に説明する。上記一般式（I）で表される星型ポリマーは、例えば次に示される工程1、工程2および工程3を順次実施することによって製造される。

【0013】

(工程1) 下記一般式 (II)

【0014】

【化3】



[式 (II) 中、Yは水酸基を含む基であり、P¹は上記一般式 (I) と同一である。]

で表される末端に水酸基を2つ有するポリオレフィンを製造する工程。

【0015】

(工程2) 前記一般式 (II) 中のYで示される水酸基を含む基を、ラジカル重合またはアニオン重合、開環重合開始能を有する基に変換する工程。

【0016】

(工程3) 前記工程2で得られた、ラジカル重合またはアニオン重合、開環重合開始能を有する基を2つ持つポリオレフィンを重合開始剤として、上記の付加重合可能なモノマー (A) またはアニオン開環重合可能なモノマー (B) を重合する工程。

以下、各工程別に本発明の星型ポリマーの製造方法について詳細に述べる。

【0017】

◆ 工程1 ◆

工程1は、上記一般式 (II) で示される、末端に水酸基を含む基を2つ有するポリオレフィンを製造する工程である。上記一般式 (II) で示される末端に水酸基を含む基を2つ有するポリオレフィンは、例えば

(a) 末端に水酸基を含む基と、13族元素を含む基とを一つずつ持つポリオレフィン (C) を製造し、次いで

(b) 得られたポリオレフィンの末端に存在する13族元素を含む基を、水酸基を含む基に変換することにより製造される。

【0018】

(a) ポリオレフィン (C) の製造

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0002013

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 金子 英之

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 川原 信夫

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 古城 真一

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 松尾 真吾

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 松木 智昭

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 柏 典夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000005887

 【氏名又は名称】 三井化学株式会社

 【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005278

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

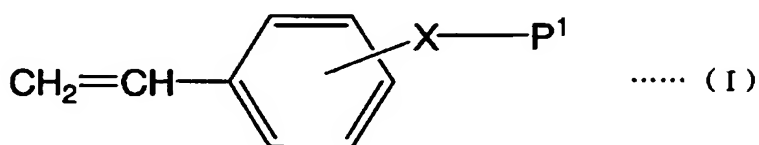
【発明の名称】 ポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー鎖をアームに持つ星型ポリマー

【特許請求の範囲】

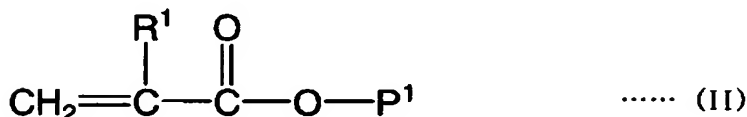
【請求項 1】 中心核にポリマー鎖が 3 本以上結合した構造を有し、中心核に結合しているポリマー鎖のうち少なくとも 1 本がポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー鎖 (A) であることを特徴とする星型ポリマー。

【請求項 2】 ポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー鎖 (A) が、下記一般式 (I) で表されるポリオレフィン鎖を有するマクロモノマー (B 1) および下記一般式 (II) で表されるポリオレフィン鎖を有するマクロモノマー (B 2)

【化 1】



【化 2】



〔式 (I)、(II) 中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、X はヘテロ原子またはヘテロ原子を含む基であり、 P^1 は $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$ (R^2 は炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子) で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である。〕から選ばれるマクロモノマーを単独重合あるいは 2 種類以上を共重合、または (B 1) および (B 2) から選ばれる少なくとも 1 種類のマクロモノマーと炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する有機化合物から選ばれる 1 種以上のモノマー (C) とを共重合することにより得られることを特徴とする請求項 1 に記載の星型ポリマー。

【請求項 3】 上記一般式 (I) において、X で示される基が、カルボン酸エステル基、アミド基、エーテル基、カルバミン酸エステル基から選ばれる基を含むこ

マー (B1) (B2) が製造される。

【0061】

本発明に係る星型ポリマーは、上記方法により得られたラジカル重合またはアニオン重合開始能を有する基を持つ多官能低分子量化合物の存在下、ポリオレフィンマクロモノマー (B) を単独重合、あるいは2種類以上を組み合わせ、または炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する有機化合物から選ばれる1種以上のモノマー (C) と組み合わせ、共重合することにより製造される。

【0062】

モノマー (C) は、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する有機化合物から選ばれる。炭素-炭素不飽和結合とは炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合である。このような有機化合物の例としては、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸-n-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸-n-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸-tert-ブチル、(メタ) アクリル酸-n-ペンチル、(メタ) アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ) アクリル酸-n-オクチル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸トルイル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メ

タ) アクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル酸系モノマー、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアрилマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル系モノマー、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィン系モノマー、ブタジエン、イソプレン等のジエン系モノマー、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル等のビニルエーテル系モノマー、N-ビニルカルバゾール、インデン、イソブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。また、これらの有機化合物単独あるいは複数を重合して得られるポリマーの末端に重合性の(メタ) アクリロイル基やスチリル基などを有する化合物、すなわち、マクロモノマーも成分(C)として使用できる。これらの有機化合物は、単独で、または2種類以上を組み合わせる成分(C)として使用しても構わない。

【0063】

本発明に係るラジカル重合は、必要に応じて触媒の共存下で実施される。このような触媒としては、CuBr、CuCl、RuCl、RuCl₂、FeCl、FeCl₂などを例示することができる。触媒を用いる場合、その使用量は上記

反応により得られた多官能低分子量化合物中に存在するラジカル重合開始能を有する官能基の量によるが、通常、ラジカル重合開始能を有する官能基の量に対し、0.1～100等量、好ましくは0.5～50等量である。また、反応系中での触媒の溶解性を上げるために、配位性の脂肪族アミン類や芳香族アミン類などを添加することや、反応促進剤としてのアルコキシアリミニウムを添加することもできる。

【0064】

ラジカル重合において使用できる溶媒としては、反応を阻害しないものであれば何れでも使用することができるが、例えば、具体例として、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカン等の脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒドロナフタレンのような脂環族炭化水素系溶媒、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロルエチレン等の塩素化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノールおよびtert-ブタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチルおよびジメチルフタレート等のエステル系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキシアニソールのようなエーテル系溶媒等をあげることができる。また、水を溶媒として、懸濁重合、乳化重合することもできる。これらの溶媒は、単独でもまたは2種以上を混合して使用してもよい。また、これらの溶媒の使用によって、反応液が均一相となることが好ましいが、不均一な複数の相となっても構わない。

【0065】

反応温度はラジカル重合反応が進行する温度であれば何れでも構わず、所望する重合体の重合度、使用するラジカル重合開始剤および溶媒の種類や量によって一様ではないが、通常、-100℃～250℃である。好ましくは-50℃～180℃であり、更に好ましくは0℃～160℃である。反応は場合によって減圧、常圧または加圧の何れでも実施できる。上記重合反応は、窒素やアルゴン等の

不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0066】

アニオン重合においては、使用できる溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）、モノグリム、ジグリムなどのエーテル系溶媒などが用いられる。これらの溶媒は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。中でも、芳香族炭化水素とエーテル系溶媒が好ましく用いられる。重合は、通常 -100°C ～ 100°C 、好ましくは -80°C ～ 80°C 、より好ましくは -70°C ～ 70°C の重合温度で、1分間～500時間、好ましくは10分間～300時間、より好ましくは15分間～150時間かけて実施される。

上記の方法を用いることにより、ポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー鎖をアームに有する星型ポリマーが製造される。

【0067】

また、本発明に係る星型ポリマーは、下記一般式（IX）

【0068】

【化11】



〔式（IX）中、Sはヘテロ原子またはヘテロ原子を含む基であり、 P^2 はポリオレフィン鎖を側鎖に有するグラフトポリマー鎖である。〕で表される末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマーを製造し、次いで、得られたポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマーの末端官能基と上記多官能低分子量化合物（D）中に含まれる官能基とを結合することによっても製造できる。

【0069】

上記一般式（IX）で表される末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマーを製造する方法としては、例えば上記のラジカル重合開始能を有する基と上記多官能低分子量化合物（D）中に含まれる官能基と反応しうる官能基の両方を有する化合物（E）を開始剤として、上記で使用したポリオレフィンマクロモノマー（B1）（B2）を単独重合あるいは2種類以上を組み合わせ

、または (B 1) および (B 2) から選ばれる少なくとも 1 種類のマクロモノマーと炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する有機化合物から選ばれる 1 種以上のモノマー (C) とを組み合わせることで共重合することにより製造される。得られた上記一般式 (IX) で表されるポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマーは、その末端に開始剤に由来する官能基を有する。

【0070】

上記多官能低分子量化合物 (D) と、上記一般式 (IX) で表される末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマーとのカップリング反応を実施する際の、上記多官能低分子量化合物 (D) 中に含まれる官能基と、上記一般式 (IX) で表されるグラフトポリマー中に含まれる末端官能基 S との組み合わせについては、例えば下記に示される組み合わせが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

- (1) 上記多官能低分子量化合物 (D) のうち、官能基としてカルボキシル基を有するものと、上記一般式 (IX) において、S が水酸基を含む基である末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー。
- (2) 上記多官能低分子量化合物 (D) のうち、官能基としてカルボキシル基を有するものと、上記一般式 (IX) において、S がアミノ基を含む基である末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー。
- (3) 上記多官能低分子量化合物 (D) のうち、官能基としてカルボキシル基を有するものと、上記一般式 (IX) において、S がエポキシ基を含む基である末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー。
- (4) 上記多官能低分子量化合物 (D) のうち、官能基として水酸基を有するものと、上記一般式 (IX) において、S がカルボキシル基を含む基である末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー。
- (5) 上記多官能低分子量化合物 (D) のうち、官能基として水酸基を有するものと、上記一般式 (IX) において、S が酸ハロゲン基を含む基である末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー。
- (6) 上記多官能低分子量化合物 (D) のうち、官能基として酸ハロゲン基を有するものと、上記一般式 (IX) において、S が水酸基を含む基である末端

に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー。

- (7) 上記多官能低分子量化合物 (D) のうち、官能基として酸ハロゲン基を有するものと、上記一般式 (IX) において、S がアミノ基を含む基である末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー。
- (8) 上記多官能低分子量化合物 (D) のうち、官能基として水酸基を有するものと、上記一般式 (IX) において、S がハロゲンを含む基である末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー。
- (9) 上記多官能低分子量化合物 (D) のうち、官能基としてエポキシ基を有するものと、上記一般式 (IX) において、S が水酸基を含む基である末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー。
- (10) 上記多官能低分子量化合物 (D) のうち、官能基としてアミノ基を有するものと、上記一般式 (IX) において、S がカルボキシル基を含む基である末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー。
- (11) 上記多官能低分子量化合物 (D) のうち、官能基としてアミノ基を有するものと、上記一般式 (IX) において、S が酸ハロゲン基を含む基である末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー。

【0071】

上記多官能低分子量化合物 (D) と、上記一般式 (IX) で表される末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマーとの反応に際しての反応溶媒、反応温度、反応時間、用いる縮合剤や塩基性触媒などの各反応条件は、例えば上記多官能低分子量化合物 (D) と上記化合物 (E) との反応によりラジカル重合またはアニオン重合開始能を持つ基に変換する際の反応条件と同一の条件を適用できる。

【0072】

また、本発明に係る星型ポリマーは、上記多官能低分子量化合物 (D) に、少なくとも 1 種類の上記一般式 (IX) で表される末端に官能基を有するポリオレフィンに加えて、末端に官能基を有する極性ポリマー (F) を反応させて製造することもできる。

【0073】

末端に官能基を有する極性ポリマー (F) としては、上記炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する有機化合物から選ばれる 1 種以上のモノマー (C) を重合することにより得られるポリマーや、開環重合可能なモノマー (G) を開環重合することにより得られるポリマーであれば何でもよいが、具体的には、ポリ (メタ) アクリレート系ポリマー、ポリスチレン系ポリマー、ポリ (メタ) アクリルアミド系ポリマー、ポリ (メタ) アクリロニトリル系ポリマー、ポリ (メタ) アクリル酸系ポリマー、ポリオキシアルキレン系ポリマー、ポリエステル系ポリマーなどを例示することができる。

【0074】

開環重合可能なモノマー (G) としては、オキシラン化合物、ラクトン化合物が挙げられる。具体的には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリンなどのオキシラン化合物類、 β -プロピオラクトン、 α 、 α -ビス (クロロメチル) - β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、1, 4-ジオキサソ-2-オン、グリコリド、ラクチド、トリメチレンカーボネート、 ϵ -カプロラクトンなどのラクトン化合物類などが挙げられる。

【0075】

末端に官能基を有する極性ポリマー (F) は、例えば上記のラジカル重合開始能を有する基と上記多官能低分子量化合物 (D) 中に含まれる官能基と反応する官能基の両方を有する化合物 (E) を開始剤として、上記モノマー (C) をラジカル重合することにより得られる。

【0076】

このようにして得られた極性ポリマーは、重合に用いた開始剤に由来する水酸基、カルボキシル基、酸ハロゲン基、アミノ基、エポキシ基から選ばれる官能基を末端に有する。

【0077】

また、末端に官能基を有する極性ポリマー (F) は、例えば開環重合可能なモノマー (G) を適当な開始剤の存在下、開環重合することにより得ることもできる。開環重合を行うための開始剤としては、例えばカリウム *t*-ブトキシドやカ

リウム s e c -ブトキシドのようなアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。このようにして得られたポリマーは、末端に水酸基を有する。

【0078】

上記の方法により得られた末端に官能基を有する極性ポリマー (F) と、上記多官能低分子量化合物 (D) および少なくとも 1 種類の上記一般式 (IX) で表される末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマーとの反応は、例えば上記多官能低分子量化合物 (D) と上記一般式 (IX) で表される末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマーとの反応と同様の条件で実施され、結果として、上記多官能低分子量化合物残基を中心核とし、少なくとも 1 種類の上記一般式 (IX) で表される末端に官能基を有するポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマーに由来するグラフトポリマーアームと、上記末端に官能基を有する極性ポリマー (F) に由来する極性ポリマーアームとを合計 3 つ以上有する構造の星型ポリマーとなる。

【0079】

上記の方法により生成した星型ポリマーは、重合に用いた溶媒や未反応のモノマーの留去あるいは非溶媒による再沈殿などの公知の方法を用いることにより単離される。

【0080】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0081】

〔実施例 1〕

(1) マクロモノマーの合成

[末端 Al 化エチレン-プロピレン共重合体 (EPR) の合成]

充分に窒素置換した内容積 1 L のガラス製オートクレーブに精製トルエン 800 ml を入れ、エチレン 20 リットル/h、プロピレン 80 リットル/h を吹き込むことにより液相および気相を飽和させた。その後、50℃にて MAO を Al 換算で 20 ミリモルおよびジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド 0.

0.2ミリモルを加えて重合を開始した。常圧下、50℃で120分間重合させた後、少量のイソブチルアルコールを添加して重合を停止した。反応液を1N塩酸水溶液100mlで5回洗浄し、さらに水100mlで2回洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ガラスフィルター（G3）でろ過して硫酸マグネシウムを除去した。ろ液を濃縮し、得られたオイル状物質を10時間真空乾燥して無色透明のオイル状EPR 118.7gを得た。該ポリマーの分子量（EPR換算）をGPCにより測定したところ、 M_w が1690、 M_n が430、 M_w/M_n は4.0であった。また、IR分析により該ポリマーのプロピレン含量は49mol%であり、末端ビニリデン基は1000炭素当たり27.5個含まれていた。得られた末端ビニリデン基含有EPR 100gを充分窒素置換した1Lのガラス製反応器に入れ、トルエン500mlおよびジイソブチルアルミニウムヒドライド50mlを加えて110℃で6時間加熱撹拌を行った。このようにして末端A1化EPRを含むトルエン溶液を得た。

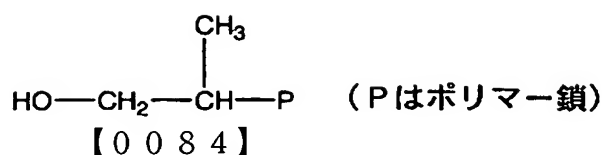
【0082】

[末端OH化EPRの合成]

上記にて得られたトルエン溶液を105℃に保ち、窒素ガスを乾燥空気に切り替え、該温度を保ちながら100リットル/hの流量で7時間供給しつづけた後、溶液を分液漏斗に移し、1N塩酸水溶液300mlで3回洗浄し、さらに水200mlで2回洗浄した。有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した後、ガラスフィルター（G3）でろ過し、ろ液を濃縮後、得られた黄色オイル状物質を10時間真空乾燥して107.9gのオイル状ポリマーを得た。該ポリマー100mgを25℃で0.6mlの重クロロホルムに溶解させて得たサンプルを¹H-NMR（日本電子製J E O L G S X - 2 7 0）を用いて分析をおこなったところ、3.3-3.6ppmにヒドロキシル基に隣接するメチレン基に基づくシグナルが認められた。すなわち、以下の構造の末端を有するEPRが存在することを確認した。また、積分値からOH基含量は2.8mol%と算出された。

【0083】

【化 1 2】

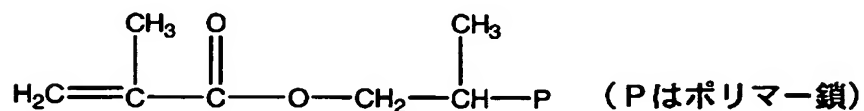


[EPRマクロモノマーの合成]

充分窒素置換した200ml 2口フラスコに、上記にて得られた末端OH化EPR 50gを入れ、乾燥トルエン60mlおよびトリエチルアミン13.0ml、メタクリル酸クロリド18.3mlを加えて室温で18時間攪拌した。得られた反応液を1N塩酸水溶液200mlで3回洗浄し、さらに水200mlで3回洗浄後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ガラスフィルター(G3)で硫酸マグネシウムをろ別し、得られたろ液を濃縮して57.2gの黄褐色オイル状ポリマーを得た。このポリマー32.4gをヘキサンに溶解し、カラムクロマトグラフィーにより精製して微黄色オイル状ポリマー22.4gを得た。該ポリマーの分子量(EPR換算)をGPCにより測定したところ、 M_w が1400、 M_n が580、 $M_w/M_n=2.3$ であった。該ポリマー100mgを25℃で0.6mlの重クロロホルムに溶解させて得たサンプルを $^1\text{H-NMR}$ (日本電子製J EOL GSX-270)を用いて分析をおこなったところ、EPRに基づくシグナルの他に以下のシグナルが検出された。 δ 1.95 ppm (s、3H; $=\text{C}-\text{CH}_3$)、 δ 3.8-4.1 ppm (m、2H; $-\text{COO}-\text{CH}_2-$)、 δ 5.55 ppm (s、1H; $\text{CH}_2=$)、 δ 6.1 ppm (s、1H; $\text{CH}_2=$)。すなわち、以下の構造の末端を有するEPRマクロモノマーが存在することを確認した。また、積分値からメタクリル基含量は3.8mol%と算出された。

【0085】

【化 1 3】



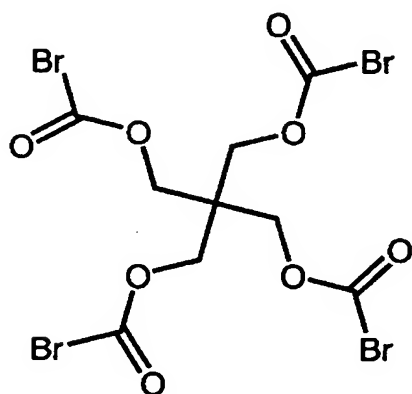
【0086】

(2) 多官能低分子量化合物のラジカル重合開始剤への変換

充分窒素置換した50mlシュレンク管に、ペンタエリトリール1.0gを入れ、乾燥THF10mlおよびトリエチルアミン8.2ml、2-ブロモイソ酪酸ブロミド7.26mlを加えて室温で24時間攪拌した。得られた黒褐色スラリーを0.5N塩酸水溶液100mlで7回洗浄し、さらに水100mlで3回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、グラスフィルター(G3)で硫酸マグネシウムをろ別し、ろ液を濃縮して9.7gの黒褐色固体を得た。これをベンゼン10mlに溶解し、カラムクロマトグラフィーにより精製して褐色固体6gを得た。さらに、得られた固体をヘキサンで再結晶して、白色棒状結晶3.7gを得た。該結晶50mgを25℃で0.6mlの重クロロホルムに溶解させて得たサンプルを $^1\text{H-NMR}$ (日本電子製JEOL GSX-270)を用いて分析をおこなったところ、 δ 4.3 ppmにエステル基に隣接するメチレン基のシグナルが、 δ 1.9 ppmに2個のメチル基に基づくシグナルがそれぞれ検出された。すなわち、以下の構造を有する化合物が得られたことを確認した。

【0087】

【化14】



【0088】

(3) 4本腕型星型ポリマーの合成

充分窒素置換した50mlシュレンク管に、上記にて得られたEPRマクロモノマー0.81gを入れ、*o*-キシレン4.03ml、MMA4.28mlおよびあらかじめ臭化銅とN, N, N', N', N''-ペンタメチルジエチレントリア

ミンを α -キシレンに溶解した溶液 (Cu 原子換算で 0.084 ミリモル/ml、N, N, N', N', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン分子換算で 0.168 ミリモル/ml) 1.19 ml、上記 (2) で得られた重合開始剤を α -キシレンに溶解した溶液 (開始剤分子換算で 0.05 ミリモル/ml) 0.5 ml を加えて 90 °C で 8 時間加熱攪拌した。得られた反応液をメタノール 400 ml 中に注ぎ、ポリマーを析出させた。析出したポリマーをガラスフィルター (G3) でろ過し、フィルター上のポリマーをヘキサン 10 ml で 3 回、さらにメタノール 10 ml で 3 回洗浄した後、10 時間真空乾燥して 1.62 g の固体状ポリマーを得た。該ポリマーの分子量 (PS 換算) を GPC により測定したところ、 M_w が 117000、 M_n が 48000、 $M_w/M_n = 2.4$ であった。また、生成ポリマー中の各ユニットの含有量は、NMR 分析により MMA 90 wt %、EPR 10 wt % であった。すなわち、上記開始剤を用いて EPR マクロモノマーと MMA との共重合により EPR を側鎖に持つグラフトポリマーをアームに持つ星型ポリマーが生成した。

【0089】

【発明の効果】

ポリオレフィン製造用触媒として工業的に広く用いられている固体状チタン触媒やメタロセン触媒等の遷移金属化合物を成分として含有する配位重合触媒により製造したポリオレフィンマクロモノマーを用いることにより、特異構造を有する多分岐型ポリマーの一つである、ポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー鎖をアームとして有する星型ポリマー、およびその製造方法を提供することができる。

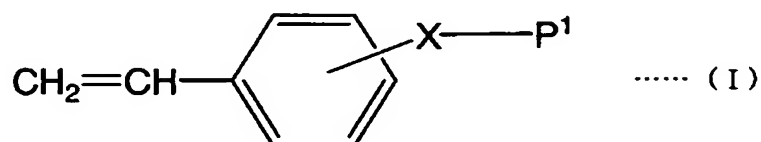
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】リビング重合によって得られる分子量分布 (M_w/M_n) の狭いポリプロピレン系重合体に限定されることなく様々な種類のポリオレフィンを側鎖に導入した、成形加工性の良好なポリオレフィン側鎖を有するグラフトポリマーをアームに有する星型ポリマー、およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】中心核にポリマー鎖が3本以上結合した構造を有し、中心核に結合しているポリマー鎖のうち少なくとも1本が、下記一般式 (I)

【化1】



〔式 (I) 中、 P^1 は $CH_2=CHR^2$ (R^2 は炭素原子数が1～20の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子) で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である。〕で表されるポリオレフィン鎖を有するマクロモノマー (B1) を重合することにより得られるポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー鎖 (A) である星型ポリマー。

【選択図】 なし。

とを特徴とする請求項 2 に記載の星型ポリマー。

【請求項 4】 中心核が、多官能低分子量化合物 (D) に由来する多官能低分子量化合物残基からなることを特徴とする請求項 1 から 3 に記載の星型ポリマー。

【請求項 5】 多官能低分子量化合物 (D) が、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、酸ハロゲン基、アミノ基、エポキシ基、イソシアナート基から選ばれる原子または基を少なくとも 3 つ以上有することを特徴とする請求項 4 に記載の星型ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、中心核から 3 本以上のポリマー鎖が放射状に伸びた構造を有し、ポリマー鎖のうち少なくとも 1 本がポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー鎖である星型ポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) などのポリオレフィンは、軽量かつ安価な上に、優れた物性と加工性を持つという特性を有するため、食品包装、飲料・化粧品・医療用容器、自動車部品、通信・電気機器部品、土木・建材、農業資材、医療機器などの幅広い分野に用いられており、汎用樹脂として非常に重要な地位を占めている。しかし近年、ポリオレフィンに対する物性の要求はますます多様化しており、例えば耐熱性に優れたポリオレフィン、軟質ポリ塩化ビニルのような柔軟な感触を有するポリオレフィンなど様々な性状のポリオレフィンも望まれている。

【0003】

ポリオレフィンの物性を改良する方法としては、モノマーの種類、モル比などを調整する方法、ランダム、ブロックなどのモノマー配列を変える方法、ポリオレフィンに極性モノマーをグラフト共重合する方法などがあり、従来から種々の方法が試みられている。一方、ポリオレフィンの物性を改良する別の手段として、通常は直鎖状のポリオレフィン鎖に長鎖分岐を導入し、分岐の量あるいは長さ

をコントロールすることによる物性改良も試みられている。このように、ポリオレフィンの構造を三次元的に制御する方法は、例えば高圧ラジカル法により枝分かれの多いポリエチレンを製造することや、特定の重合触媒を用いてポリエチレンに長鎖分岐を導入する方法などが挙げられる。このような分岐状ポリマーの一つの極限形態として、中心核から3本以上のポリマー鎖が放射状に伸びた構造の、いわゆる星型ポリマーが挙げられる。星型ポリマーは、同一分子量の直鎖状ポリマーと比較して、慣性半径の大きさから低粘度となることが知られており、直鎖状ポリマーとは異なる物性が発現することが報告されている。さらに、このような星型ポリマーのさらなる極限形態として、星型を構成するそれぞれのアームが分岐構造を有する、多分岐状星型ポリマーが挙げられる。しかしながら、このような星型を構成する各アームが分岐高分子であるような構造を有するポリマーについては、これまでラジカル重合やアニオン重合性のモノマー、たとえばポリスチレンやポリメチルメタクリレート、ポリエチレンオキシドなどのポリマーについては報告例があるものの、ポリオレフィンに関する報告例はない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

かかる現状に鑑みて本発明者らは鋭意検討の結果、中心核としての多官能低分子化合物と、放射状のポリマーアームとしてポリオレフィン側鎖を有するグラフトポリマーとが結合した、中心核からポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー鎖を含むポリマー鎖が3本以上、放射状に伸びた星型ポリマー、およびその製造方法を発明するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る星型ポリマーは、中心核に結合している3本以上のポリマー鎖のうち、少なくとも1本がポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー鎖であることを特徴とする。

【0006】

本発明に係る星型ポリマー中に含まれるポリオレフィン側鎖含有グラフトポリマー鎖としては、主鎖が付加重合によって製造されるポリマー鎖であり、側鎖が

ポリオレフィン鎖であれば何でもよいが、主鎖としては具体的にはポリ（メタ）アクリレート系ポリマー、ポリスチレン系ポリマー、ポリ（メタ）アクリルアミド系ポリマー、ポリ（メタ）アクリロニトリル系ポリマー、ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーなどが、側鎖としては $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$ （ R^2 は炭素原子数が1～20の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子）で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖であり、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ（4-メチル-1-ペンテン）、ポリヘキセンなどの α -オレフィンのホモ重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体などのエチレン系共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、プロピレン-ヘキセン共重合体、プロピレン-オクテン共重合体などのプロピレン系共重合体などが挙げられる

【0007】

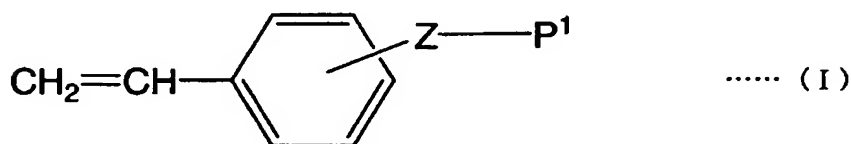
中心核を形成するのに使用される多官能低分子量化合物（D）としては、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、酸ハロゲン基、アミノ基、エポキシ基、イソシアナート基から選ばれる原子または基を3つ以上有する化合物であり、具体的には、例えば四塩化ケイ素、トリクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、*n*-プロピルトリクロロシラン、ビス（トリクロロシリル）エタン、トリス（トリクロロシリルエチル）メチルシラン、テトラキス（トリクロロシリルエチル）シランなどのハロゲン化シラン類、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、塩化アルミニウムなどの金属ハロゲン化物類、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム類、グリセリン、ペンタエリトリール、D-グルシトール、クエルシトール、イノシトール、トリヒドロキシベンゼン、ヘキサヒドロキシベンゼンなどの多価アルコール類、トリメシン酸、トリメリト酸、ピロメリト酸、メリト酸などの多価カルボン酸類、4,4',4''-トリアミノトリフェニルメタンなどの多価アミン類などの化合物が挙げられる。

【0008】

以下に、本発明に係る星型ポリマーの製造法について具体的に説明する。本発明に係る星型ポリマーは、例えば多官能低分子量化合物 (D) 中に含まれる官能基をラジカル重合またはアニオン重合開始能を有する基に変換し、次いで得られたラジカル重合またはアニオン重合開始能を有する基を持つ多官能低分子量化合物を重合開始剤として、下記一般式 (I) で表されるポリオレフィンマクロモノマー (B 1) および下記一般式 (II) で表されるポリオレフィンマクロモノマー (B 2)

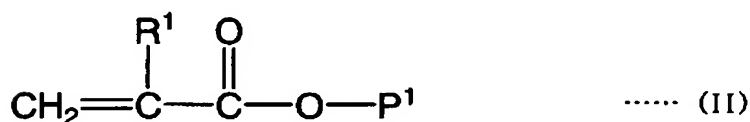
【0009】

【化3】



【0010】

【化4】



〔式 (I) (II) 中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 Z はヘテロ原子またはヘテロ原子を含む基であり、 P^1 は $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$ (R^2 は炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子) で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である。〕から選ばれるマクロモノマーを単独重合あるいは 2 種類以上を共重合、または (B 1) および (B 2) から選ばれる少なくとも 1 種類のマクロモノマーと炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する有機化合物から選ばれる 1 種以上のモノマー (C) とを共重合することによりグラフトポリマーを付与することにより製造される。

以下、本発明のグラフトポリマーの製造方法について詳細に述べる。

【0011】

ラジカル重合またはアニオン重合開始能を有する基を持つ多官能低分子量化合物

の製造法

上記多官能低分子量化合物（D）中に含まれる官能基を、ラジカル重合開始能を有する基に変換する方法としては、ラジカル重合開始能を有する基と多官能低分子量化合物（D）中に含まれる官能基と反応しうる官能基の両方を有する化合物（E）と、上記多官能低分子量化合物（D）とを反応させる方法が挙げられる。

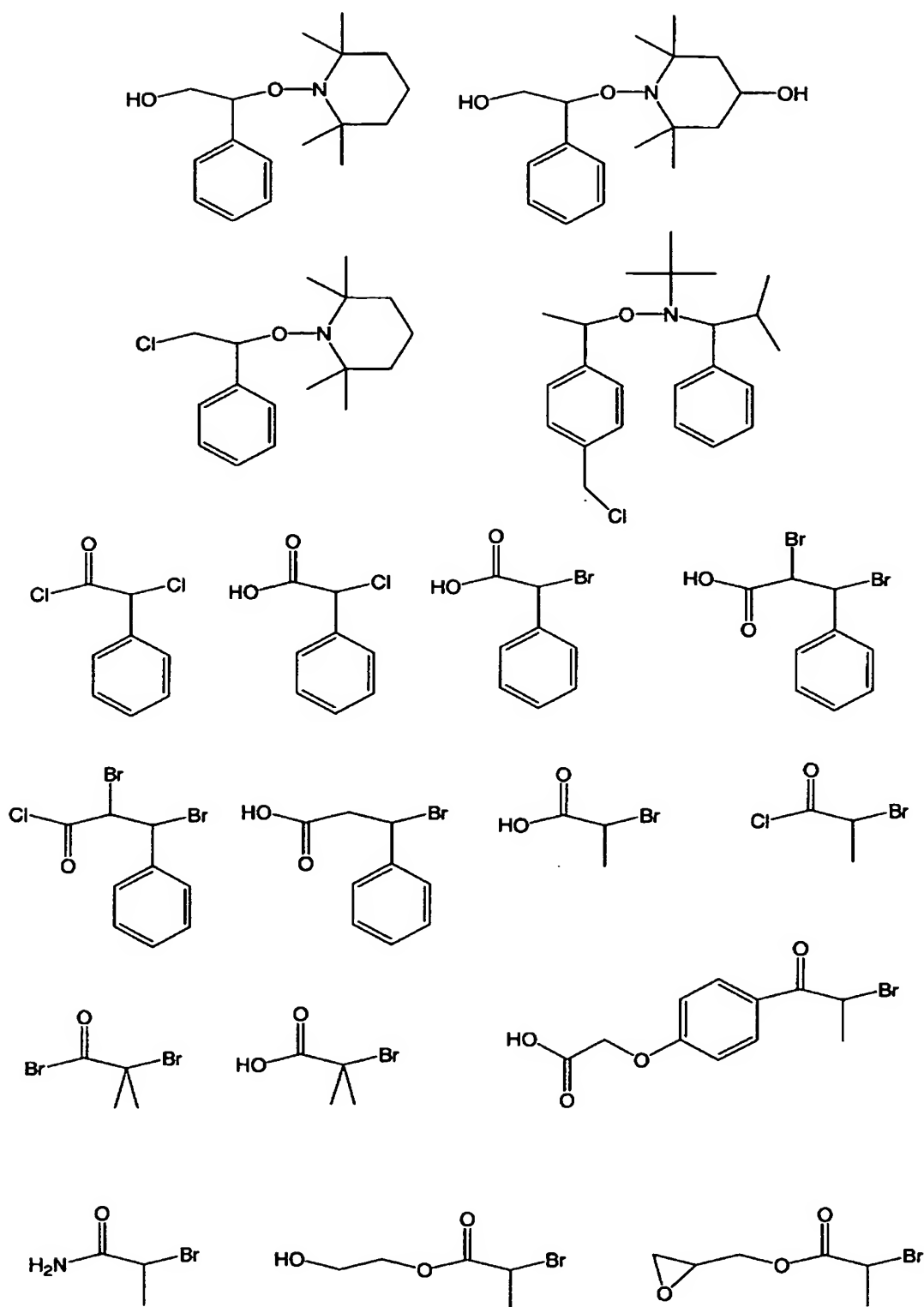
ラジカル重合開始能を有する基としては、例えばChem. Rev., 101, 3661 (2001)で開示されているように、ニトロキシドを有する基が結合し、熱的な開裂によりラジカルを発生させるものや、Chem. Rev., 101, 2921 (2001)やChem. Rev., 101, 3689 (2001)などで開示されているように、末端ハロゲン原子を有する基が結合し、ルテニウムや銅の塩化物またはそれらの遷移金属原子を有する錯体を添加することによりラジカルを発生させるもの、またはアゾ基を有する基や酸素-酸素結合を有する基が結合し、熱的な開裂によりラジカルを発生させるものなどを例示することができる。

【0012】

ラジカル重合開始能を有する基と多官能低分子量化合物（D）中に含まれる官能基と反応しうる官能基の両方を有する化合物（E）の具体例としては、例えば下図に示すような化合物を例示することができる。

【0013】

【化5】



【0014】

また、ラジカル重合開始能を有する基と多官能低分子量化合物（D）中に含ま

れる官能基と反応しうる官能基の両方を有する化合物 (E) の具体例としては、2, 2'-アゾビス (2-シアノプロパノール)、3, 3'-アゾビス (3-シアノブタノール)、4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタノール)、5, 5'-アゾビス (5-シアノヘキサノール)、6, 6'-アゾビス (6-シアノヘプタノール)、7, 7'-アゾビス (7-シアノオクタノール)、4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸)、5, 5'-アゾビス (5-シアノヘキサン酸)、6, 6'-アゾビス (6-シアノヘプタン酸)、7, 7'-アゾビス (7-シアノオクタン酸)、4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸クロリド)、5, 5'-アゾビス (5-シアノヘキサン酸クロリド)、6, 6'-アゾビス (6-シアノヘプタン酸クロリド)、7, 7'-アゾビス (7-シアノオクタン酸クロリド) などの官能基含有アゾ化合物類なども挙げられる。

【0015】

上記多官能低分子量化合物 (D) 中に含まれる官能基をアニオン重合開始能を持つ化合物に変換する方法としては、例えば水酸基を有する化合物 (D) を、金属リチウムや金属カリウムなどのアルカリ金属類、水素化リチウムや水素化カリウムなどのアルカリ金属の水素化物類、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム化合物類などと反応させることによって金属アルコキシド含有化合物とする方法が挙げられる。

【0016】

上記多官能低分子量化合物 (D) 中に含まれる官能基をラジカル重合またはアニオン重合開始能を持つ基に変換する際の、上記多官能低分子量化合物 (D) 中に含まれる官能基に対する上記ラジカル重合開始能を有する基と上記多官能低分子量化合物 (D) に含まれる官能基と反応しうる官能基の両方を有する化合物 (E) の使用量は、少なすぎると上記多官能低分子量化合物 (D) 中に含まれる官能基の変換率が低くなるため、得られる星型ポリマーの収量が低下し、多すぎると未反応の化合物 (E) が残留し、星型ポリマー生成と同時にホモポリマーが副成する可能性があるため、上記多官能低分子量化合物 (D) 中に含まれる官能基に対して、通常 0.1 ~ 100 倍モル、好ましくは 0.3 ~ 50 倍モル、さらに

好ましくは 0.5～10 倍モルである。

【0017】

反応溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカンなどの脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘキセンなどの脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、2,4-ジクロロトルエンなどのハロゲン化炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても、複数を適宜組み合わせ用いてもよい。

【0018】

上記多官能低分子量化合物 (D) と、上記化合物 (E) との反応においては、反応に関与する官能基の種類や量にもよるが、縮合剤や塩基性触媒の存在下で行われることが好ましい。

縮合剤としては、例えば濃硫酸、五酸化二リン、無水塩化亜鉛などの無機脱水縮合剤類、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド) 塩酸塩などのカルボジイミド類、ポリリン酸、無水酢酸、カルボニルジイミダゾール、p-トルエンスルホンクロリドなどが挙げられる。

【0019】

塩基性触媒としては、具体的には、例えばトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、トリ-n-ブチルアミン、N-メチルモルホリンなどの有機アミン類、水素化ナトリウム、n-ブチルリチウムなどのアルカリ金属化合物類などが挙げられる。

反応温度は、通常 $-100\sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は、反応温度や使用する化合物 (E) および上記多官能低分子量化合物 (D) の種類や量によって異なるが、通常 $1\sim 48$ 時間である。

【0020】

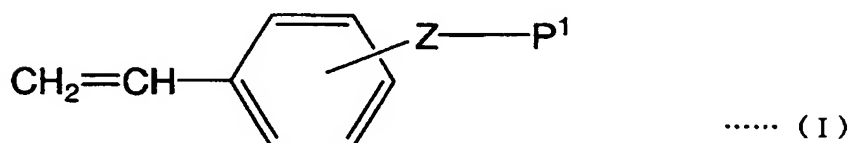
なお、上記多官能低分子量化合物 (D) および上記化合物 (E) のうち、官能基としてカルボキシル基を持つ場合には、まず、例えば五塩化リンや塩化チオニルなどと反応させて酸クロリド化合物とし、これとそれぞれ対応する化合物 (E) または多官能低分子量化合物 (D) とを適当な溶媒中、塩基の存在下、反応させることによって製造することができる。

【0021】

上記のようにして得られたラジカル重合またはアニオン重合開始能を有する基を持つ多官能低分子量化合物を重合開始剤として、下記一般式 (I) で表されるポリオレフィンマクロモノマー (B1) および下記一般式 (II) で表されるポリオレフィンマクロモノマー (B2)

【0022】

【化6】



【0023】

【化7】



〔式 (I) (II) 中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、Zはヘテロ原子またはヘテロ原子を含む基であり、 P^1 は $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$ (R^2 は炭素原子数が $1\sim 20$ の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子) で示されるオレフィンを単独重合または共重合させてなるポリマー鎖である。〕から選ばれるマクロモノマーを単独重合あるいは2種類以上を共重合、または (B

1) および (B 2) から選ばれる少なくとも 1 種類のマクロモノマーと炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する有機化合物から選ばれる 1 種以上のモノマー (C) とを共重合することにより、ラジカル重合またはアニオン重合開始能を有する基を持つ多官能低分子量化合物にグラフトポリマー鎖が結合した星型ポリマーが製造される。

【0024】

本工程で用いられるポリオレフィンマクロモノマーのうち、上記一般式 (I) で表されるポリオレフィン鎖 P の末端にスチリル基を有するポリオレフィンマクロモノマー (B 1) は、例えば下記一般式 (III)

【0025】

【化 8】



〔式 (III) 中、W はハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、酸ハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、イソシアナート基から選ばれる官能基を含む基である。〕
] で示されるスチレン誘導体と、下記一般式 (IV)

【0026】

【化 9】



〔式 (IV) 中、 P^1 は式 (I) と同一であり、V は水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、酸ハロゲン基、酸無水物基から選ばれる官能基である。〕
 で示される官能基含有ポリオレフィンとを反応させることにより得られる。

【0027】

上記一般式 (III) で示されるスチレン誘導体の具体例としては、例えば m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、m-ブロモスチレン、p-ブロモスチレン、m-ヨードスチレン、p-ヨードスチレン、m-クロロメチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、m-ブロモメチルスチレン、p-ブロモメチルスチレン、m-ヨードメチルスチレン、p-ヨードメチルスチレン、p-(2-クロロ

エチル) スチレン、p-(2-ブロモエチル) スチレン、p-(3-クロロプロピル) スチレン、p-(3-ブロモプロピル) スチレン、p-(4-クロロブチル) スチレン、p-(4-ブロモブチル) スチレン、p-(5-クロロペンチル) スチレン、p-(5-ブロモペンチル) スチレン、p-(6-クロロヘキシル) スチレン、p-(6-ブロモヘキシル) スチレンなどのハロゲン含有スチレン類、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシメチルスチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-(2-ヒドロキシエチル) スチレン、p-(3-ヒドロキシプロピル) スチレン、p-(4-ヒドロキシブチル) スチレンなどの水酸基含有スチレン類、3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸、(3-ビニルフェニル) 酢酸、(4-ビニルフェニル) 酢酸、3-(4-ビニルフェニル) プロピオン酸、4-(4-ビニルフェニル) ブタン酸、5-(4-ビニルフェニル) ペンタン酸、6-(4-ビニルフェニル) ヘキサン酸などのカルボキシル基含有スチレン類、3-ビニル安息香酸クロリド、4-ビニル安息香酸クロリド、3-ビニル安息香酸ブロミド、4-ビニル安息香酸ブロミド、3-ビニル安息香酸ヨージド、4-ビニル安息香酸ヨージド、(3-ビニルフェニル) 酢酸クロリド、(4-ビニルフェニル) 酢酸クロリド、3-(4-ビニルフェニル) プロピオン酸クロリド、4-(4-ビニルフェニル) ブタン酸クロリド、5-(4-ビニルフェニル) ペンタン酸クロリド、6-(4-ビニルフェニル) ヘキサン酸クロリドなどの酸ハロゲン化物基含有スチレン類、3-ビニルアニリン、4-ビニルアニリン、3-ビニルベンジルアミン、4-ビニルベンジルアミン、2-(4-ビニルフェニル) エチルアミン、3-(4-ビニルフェニル) プロピルアミン、4-(4-ビニルフェニル) ブチルアミン、5-(4-ビニルフェニル) ペンチルアミンなどのアミノ基含有スチレン類、グリシジル-(3-ビニルベンジル) エーテル、グリシジル-(4-ビニルベンジル) エーテルなどのエポキシ基含有スチレン類、3-イソシアナートスチレン、4-イソシアナートスチレン、3-イソシアナートメチルスチレン、4-イソシアナートメチルスチレン、4-(2-イソシアナートエチル) スチレン、4-(3-イソシアナートプロピル) スチレン、4-(4-イソシアナートブチル) スチレンなどのイソシアナート基含有スチレン類などが挙げられる。

【0028】

上記一般式 (IV) で示される官能基含有ポリオレフィンとは、例えば、a) 13 族元素を含む基を有するポリオレフィンを製造し、次いで該ポリオレフィンの 13 族元素を含む基と官能基構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解するか、または、b) 該ポリオレフィンの 13 族元素を含む基を加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応を行った後加溶媒分解することにより製造することができるが、本発明ではこれらの方法に何ら限定されるものではない。以下、上記の製造方法について詳細に説明する。

【0029】

13 族元素を含む基を有するポリオレフィンの製造

13 族元素を含む基を有するポリオレフィンの製造方法は、(A) 13 族元素を含む化合物の存在下で公知重合触媒によってオレフィン重合する方法と、(B) 末端に不飽和結合を持つポリオレフィンと 13 族元素を含む化合物と反応によって製造する方法に大別される。以下、各々について説明する。

【0030】

〔(A) 13 族元素を含む化合物の存在下でオレフィン重合する方法〕

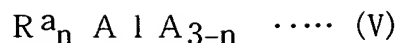
13 族元素を含む基を有するポリオレフィンとは、例えば既知のチーグラナータ触媒やメタロセン触媒などのオレフィン重合触媒を用いて 13 族元素を含む化合物の存在下、 $\text{CH}_2=\text{CHR}^3$ で示されるオレフィンを単独重合または共重合させて製造される。 R^3 は、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子である。

このような $\text{CH}_2=\text{CHR}^3$ で示されるオレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン、デセンなどが挙げられる。

【0031】

13 族元素を含む化合物としては、例えば有機アルミニウム化合物または有機ホウ素化合物が挙げられる。

有機アルミニウム化合物としては、例えば下記式 (V) で示される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



〔式 (V) 中、 R^a は炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基であり、 A はハロゲンまたは水素であり、 n は 1 ～ 3 である。〕

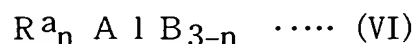
R^a は、炭素原子数 1 ～ 12 の炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0032】

このような有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

【0033】

また有機アルミニウム化合物として、下記式 (VI) で示される化合物を用いることもできる。



上記式 (VI) において、 R^a は上記と同様であり、 B は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)A$

$1R^h_2$ 基であり、 n は 1~2 であり、 R^b 、 R^c 、 R^d および R^h はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^e は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^f および R^g はメチル基、エチル基などである。

【0034】

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物を例示できる。

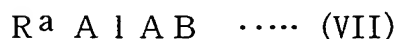
(i) $R^n_a Al(OR^b)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、(ii) $R^n_a Al(OSiR^c)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 $Et_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ など、(iii) $R^n_a Al(OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ など、(iv) $R^n_a Al(NR^e_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 Me_2AlNEt_2 、 $Et_2AlNHMe$ 、 $Me_2AlNHEt$ 、 $Et_2AlN(Me_3Si)_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Me_3Si)_2$ など、(v) $R^n_a Al(SiR^f_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ など、(vi) $R^n_a Al[N(R^g)-AlR^h_2]_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 $Et_2AlN(Me)-AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ など。

【0035】

また、これに類似した化合物、例えば酸素原子、窒素原子を介して 2 以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。より具体的には、 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 、など、さらにメチルアルミノキサンなどのアルミノキサン類（有機アルミニウムオキシ化合物）を挙げることができる。

【0036】

また、下記式 (VII) の有機アルミニウム化合物を用いることもできる。



〔R^a、A、Bは上記式 (V) または (VI) と同様である。〕

【0037】

13族元素を含む化合物として、有機ホウ素化合物を用いることもできる。有機ホウ素化合物としては、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロン、テキシルボラン、ジシクロヘキシルボラン、ジシamilボラン、ジイソピノカンフェニルボラン、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、カテコールボラン、B-ブromo-9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、ボラン-トリエチルアミン錯体、ボラン-メチルスルフィド錯体などが挙げられる。

【0038】

また、有機ホウ素化合物としてイオン性化合物を使用してもよい。このような化合物としては、トリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (p-トリル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (o,p-ジメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (p-トリフルオロメチルフェニル) ホウ素、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレートなどが挙げられる。

また、これらの13族元素を含む化合物は、単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いることもできる。

【0039】

〔(B) 末端に不飽和結合を持つポリオレフィンから製造する方法〕

また、13族元素を含む基を有するポリオレフィンは、末端に不飽和結合を持

つポリオレフィンを用いて製造することもできる。具体的には、末端が不飽和結合であるポリオレフィンと、13族元素を含む化合物、例えば有機アルミニウム化合物または有機ホウ素化合物とを反応させて、13族元素を含む基を有するポリオレフィンとする方法である。

【0040】

片末端が不飽和結合であるポリオレフィン（末端不飽和ポリオレフィン）は、例えば既知のチーグラナッタ触媒やメタロセン触媒などのオレフィン重合触媒の存在下に炭素原子数2～20のオレフィンを重合または共重合させて製造することができる。炭素原子数2～20のオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテンなどが好ましく用いられる。

このようにして得られた末端不飽和ポリオレフィンと13族元素を含む化合物を反応させて13族元素を含む基を有するポリオレフィンに変換する。なお、得られたポリオレフィンが、片末端に13族元素が結合したものと、片末端が不飽和結合末端であるものとの混合物である場合にも、必要に応じて、片末端が不飽和結合末端であるポリオレフィンの末端を13族元素が結合した末端に変換してもよい。

【0041】

反応に用いられる13族元素を含む化合物は、有機アルミニウム化合物または有機ホウ素化合物が好ましく用いられる。中でも、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハイドライドまたは1つ以上の水素-ホウ素結合を有するホウ素化合物であることがより好ましく、有機アルミニウムとしてはジアルキルアルミニウムハイドライドが特に好ましく、有機ホウ素化合物としては9-ボラビシクロ [3,3,1] ノナンが特に好ましい。

【0042】

片末端が不飽和結合末端であるポリオレフィンと、13族元素を含む化合物との反応は、例えば以下のようにして行われる。

(i) 末端がビニリデン基であるポリプロピレン0.1～50gと、ジイソブチルアルミニウムハイドライドの0.01～5モル/リットル-オクタン溶液を5～

1000ミリリットルとを混合し、0.5～6時間還流させる。

(ii) 末端がビニリデン基であるポリプロピレン0.1～50gと、5～1000ミリリットルの無水テトラヒドロフランと、0.1～50ミリリットルの9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナンの0.05～10モル／リットルテトラヒドロフラン溶液とを混合し、20～65℃で0.5～24時間攪拌する。

以上のようにして、13族元素を含む基を有するポリオレフィンが製造される。

【0043】

一般式 (IV) で示される官能基含有ポリオレフィンへの変換

このようにして製造された13族元素を含む基を有するポリオレフィンは、

(方法a) 該ポリオレフィンの13族元素を含む基と官能基構造を有する化合物との置換反応を行い、次いで加溶媒分解するか、または、

(方法b) 該ポリオレフィンの13族元素を含む基を加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応を行い、次いで加溶媒分解することにより、一般式 (IV) におけるVが水酸基である下記一般式 (VIII) で示されるポリオレフィンに変換することができる。

【0044】

【化10】



式中、 P^1 は前記と同様である。

【0045】

(方法a) で用いられる、官能基構造を有する化合物としては、ハロゲンガス、メチルクロロホルミエート、フタル酸クロライドなどが挙げられる。また、(方法b) で用いられる、加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物としては、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素などが挙げられる。

【0046】

上記のようにして得られた13族元素を含む基を有するポリオレフィンの13族元素を含む基と、官能基構造を有する化合物または加溶媒分解により官能基を形成する構造を有する化合物との置換反応は、通常0～300℃、好ましくは10～200℃の温度で、0～100時間、好ましくは0.5～50時間行われる

。置換反応を行った後、加溶媒分解する際の温度は、通常 0～100℃、好ましくは 10～80℃の温度であり、加溶媒分解時間は、0～100時間、好ましくは 0.5～50時間である。加溶媒分解に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、水などが挙げられる。

【0047】

また、上記一般式 (IV) で示される官能基を有するポリオレフィンのうち、V がエポキシ基であるポリオレフィン、前記の方法で製造された末端不飽和ポリオレフィンを、例えば特開昭 63-305104 号公報などに示される方法を用いて不飽和結合をエポキシ化することによっても製造することができる。

具体的には、上記の方法で製造された末端不飽和ポリオレフィンに、1) ギ酸、酢酸などの有機酸と過酸化水素との混合物を反応させる、あるいは、2) m-クロロ過安息香酸などの有機過酸化物を反応させることによって製造することができる。

【0048】

さらに、上記一般式 (IV) で示される官能基を有するポリオレフィンのうち、V が酸無水物基であるポリオレフィン、上記の方法で製造された末端不飽和ポリオレフィンを、例えば Makromol. Chem. Macromol. Symp., 48/49, 317 (1991)、あるいは Polymer, 43, 6351 (2002) などに示される方法を用いて、例えば無水マレイン酸などと熱反応させることにより末端に酸無水物を導入する方法を用いて製造することができる。

また、上記一般式 (IV) で示される官能基を有するポリオレフィンのうち、V がカルボキシル基であるポリオレフィンは、上記一般式 (VIII) で示される水酸基を有するポリオレフィンを酸化することにより水酸基をカルボキシル基に変換する方法を用いて製造することができる。

【0049】

また、上記一般式 (IV) で示される官能基を有するポリオレフィンは、既知のチーグラナッタ触媒やメタロセン触媒などのオレフィン重合触媒を用い、 $\text{CH}_2=\text{CHR}^4$ で示されるオレフィンと官能基を有するオレフィン類とを共重合することによっても製造することが可能である。官能基を有するオレフィン類を末端

に選択的に導入する方法については、例えばJ. Am. Chem. Soc., 124, 1176 (2002)に示されるような方法を例示することができる。R⁴は、炭素原子数1～20の炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子から選ばれる基または原子である。

【0050】

このようなCH₂=CHR⁴で示されるオレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン、デセンなどが挙げられる。

共重合に用いられる官能基を有するオレフィン類としては、アリルアルコール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、6-ヘプテン-1-オール、8-ノネン-1-オール、10-ウンデセン-1-オールなどの炭化水素部分が直鎖状である不飽和アルコール類、5-ヘキセン酸、6-ヘプテン酸、7-オクテン酸、8-ノネン酸、9-デセン酸などの不飽和カルボン酸類、アリルアミン、5-ヘキセンアミン、6-ヘプテンアミンなどの不飽和アミン類、(2, 7-オクタジエニル)コハク酸無水物、ペンタプロペニルコハク酸無水物および上記不飽和カルボン酸類にある化合物の例示において、カルボン酸基をカルボン酸無水物基に置き換えた化合物などの不飽和酸無水物類、上記不飽和カルボン酸類にある化合物の例示において、カルボン酸基をカルボン酸ハライド基に置き換えた化合物などの不飽和カルボン酸ハライド類、4-エポキシ-1-ブテン、5-エポキシ-1-ペンテン、6-エポキシ-1-ヘキセン、7-エポキシ-1-ヘプテン、8-エポキシ-1-オクテン、9-エポキシ-1-ノネン、10-エポキシ-1-デセン、11-エポキシ-1-ウンデセンなどの不飽和エポキシ化合物類などが挙げられる。

【0051】

上記一般式(I)で示されるポリオレフィン鎖P¹の末端にスチリル基を有するポリオレフィンマクロモノマーを製造する際の、上記一般式(III)で示されるスチレン誘導体と、上記一般式(IV)で示される官能基を有するポリオレフィンとの組み合わせについては、例えば下記に示される組み合わせが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

(1) 上記一般式(III)において、Wがカルボキシル基を含む基であるスチレ

ン誘導体と、上記一般式 (IV) において、V が水酸基である末端に官能基を有するポリオレフィン。

- (2) 上記一般式 (III) において、W がカルボキシル基を含む基であるスチレン誘導体と、上記一般式 (IV) において、V がアミノ基である末端に官能基を有するポリオレフィン。
- (3) 上記一般式 (III) において、W が水酸基を含む基であるスチレン誘導体と、上記一般式 (IV) において、V がエポキシ基である末端に官能基を有するポリオレフィン。
- (4) 上記一般式 (III) において、W が水酸基を含む基であるスチレン誘導体と、上記一般式 (IV) において、V がカルボキシル基である末端に官能基を有するポリオレフィン。
- (5) 上記一般式 (III) において、W が水酸基を含む基であるスチレン誘導体と、上記一般式 (IV) において、V が酸無水物基である末端に官能基を有するポリオレフィン。
- (6) 上記一般式 (III) において、W が水酸基を含む基であるスチレン誘導体と、上記一般式 (IV) において、V が酸ハロゲン基である末端に官能基を有するポリオレフィン。
- (7) 上記一般式 (III) において、W が酸ハロゲン基を含む基であるスチレン誘導体と、上記一般式 (IV) において、V が水酸基である末端に官能基を有するポリオレフィン。
- (8) 上記一般式 (III) において、W が酸ハロゲン基を含む基であるスチレン誘導体と、上記一般式 (IV) において、V がアミノ基である末端に官能基を有するポリオレフィン。
- (9) 上記一般式 (III) において、W がハロゲンを含む基であるスチレン誘導体と、上記一般式 (IV) において、V が水酸基である末端に官能基を有するポリオレフィン。
- (10) 上記一般式 (III) において、W がエポキシ基を含む基であるスチレン誘導体と、上記一般式 (IV) において、V が水酸基である末端に官能基を有するポリオレフィン。

- (11) 上記一般式 (III) において、Wがアミノ基を含む基であるスチレン誘導体と、上記一般式 (IV) において、Vがカルボキシル基である末端に官能基を有するポリオレフィン。
- (12) 上記一般式 (III) において、Wがアミノ基を含む基であるスチレン誘導体と、上記一般式 (IV) において、Vが酸ハロゲン基である末端に官能基を有するポリオレフィン。
- (13) 上記一般式 (III) において、Wがアミノ基を含む基であるスチレン誘導体と、上記一般式 (IV) において、Vが酸無水物基である末端に官能基を有するポリオレフィン。
- (14) 上記一般式 (III) において、Wがイソシアナート基を含む基であるスチレン誘導体と、上記一般式 (IV) において、Vが水酸基である末端に官能基を有するポリオレフィン。

【0052】

本発明の末端にスチリル基を有するポリオレフィンマクロモノマーを製造する際の上記一般式 (IV) で示される官能基を有するポリオレフィンに対する上記一般式 (III) で示されるスチレン誘導体の使用量は、官能基を有するポリオレフィンに対して、通常0.01～100倍モル、好ましくは0.1～10倍モルである。

【0053】

反応溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカンなどの脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロヘキセンなどの脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、2,4-ジクロロトルエンなどのハロゲン化炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても、複数を適宜組み合

わせて用いてもよい。

【0054】

上記一般式 (III) で示されるスチレン誘導体と上記一般式 (IV) で示される官能基を有するポリオレフィンとの反応に際しては、反応を効率よく進行させるために、必要に応じて縮合剤を添加することができる。

縮合剤としては、例えば濃硫酸、五酸化二リン、無水塩化亜鉛などの無機脱水縮合剤類、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピルカルボジイミド) 塩酸塩などのカルボジイミド類、ポリリン酸、無水酢酸、カルボニルジイミダゾール、p-トルエンスルホニルクロリドなどが挙げられる。

【0055】

また、上記一般式 (III) で示されるスチレン誘導体と上記一般式 (IV) で示される官能基を有するポリオレフィンとの反応は塩基性触媒の存在下で行うのが好ましい。具体的には、例えばトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、トリ-n-ブチルアミン、N-メチルモルホリンなどの有機アミン類、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウム、n-ブチルリチウムなどのアルカリ金属化合物類などが挙げられる。

【0056】

なお、上記一般式 (III) で示されるスチレン誘導体および上記一般式 (IV) で示される官能基を有するポリオレフィンのうち、官能基としてカルボキシル基を持つ場合には、まず、例えば五塩化リンや塩化チオニルなどと反応させて酸クロリド化合物とし、これとそれぞれ対応する上記一般式 (IV) で示される官能基を有するポリオレフィンおよび上記一般式 (III) で示されるスチレン誘導体とを適当な溶媒中、反応させることによっても製造することができる。

また、上記一般式 (III) で示されるスチレン誘導体のうち、ハロゲン原子を含む基を持つ場合には、まず、Vが水酸基である上記一般式 (IV) で示される官

能基を有するポリオレフィン金属アルコキシド化剤でアルコキシドに変換し、これとハロゲン原子を含む基を有する上記一般式 (III) で示されるスチレン誘導体とを適当な溶媒中、反応させることによって製造することができる。金属アルコキシド化剤としては、例えば金属ナトリウム、金属カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、ソーダアミドなどが挙げられる。

【0057】

上記一般式 (II) で表される、末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリオレフィンマクロモノマー (B2) は、例えば末端に水酸基を有するポリオレフィンとアクリル酸ハライド、メタクリル酸ハライド、アクリル酸またはメタクリル酸とを反応させることにより得られる。

【0058】

末端に水酸基を有するポリオレフィンは、例えば上記一般式 (IV) で表される末端に官能基を有するポリオレフィンのうち、Vが水酸基であるものと同様の方法で製造される。得られた末端に水酸基を有するポリオレフィンとアクリル酸ハライド、メタクリル酸ハライド、アクリル酸またはメタクリル酸との反応は、例えば以下のようにして行われる。

- ① トリエチルアミン等の塩基存在下、末端に水酸基を有するポリオレフィンをアクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド等のアクリル酸ハライドまたはメタクリル酸ハライドと反応させる方法。
- ② 酸触媒の存在下、末端に水酸基を有するポリオレフィンをアクリル酸またはメタクリル酸と反応させる方法。

【0059】

反応に際し、アクリル酸ハライド、メタクリル酸ハライド、アクリル酸またはメタクリル酸は、ポリオレフィン末端の水酸基1モルに対し、0.1～100モル、好ましくは0.2～50モルの範囲で用いられる。反応温度は、通常-100～150℃、好ましくは0～120℃であり、反応時間は通常0.1～48時間、好ましくは0.5～12時間である。

【0060】

このようにして上記一般式 (I) (II) で表されるポリオレフィンマクロモノ

特願 2 0 0 3 - 0 6 9 4 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
氏 名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号
氏 名 三井化学株式会社